

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-312587

(43)公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H 05 B 33/14  
 C 09 K 11/06  
 H 05 B 33/22

識別記号  
 620

F I  
 H 05 B 33/14 B  
 C 09 K 11/06 620  
 H 05 B 33/22 B  
 C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平10-118248  
 (22)出願日 平成10年(1998)4月28日  
 (31)優先権主張番号 特願平10-41611  
 (32)優先日 平10(1998)2月24日  
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
 (72)発明者 佐藤 佳晴  
 神奈川県横浜市青葉区鷺志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
 (72)発明者 市野澤 晶子  
 神奈川県横浜市青葉区鷺志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
 (72)発明者 脇方 朋行  
 神奈川県横浜市青葉区鷺志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
 (74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

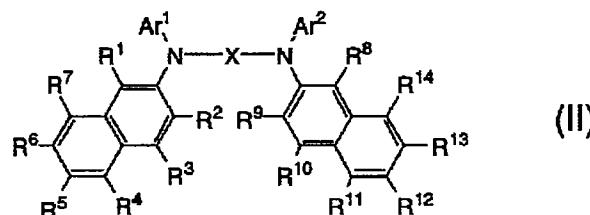
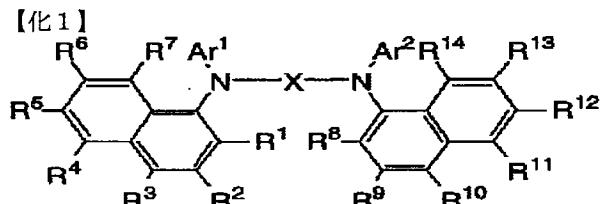
## (54)【発明の名称】有機電界発光素子

## (57)【要約】

【課題】青色純度が高く、且つ耐熱性を有する有機電界発光素子の提供。

【解決手段】基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が下記一般式

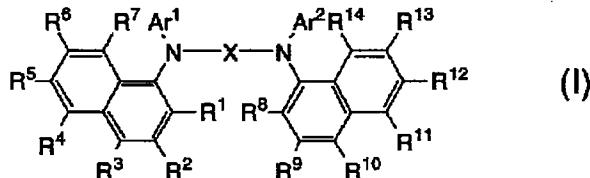
(I) 又は (II) で表わされる芳香族アミン化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。



(式 (I) 又は (II) において、Ar<sup>1</sup> 及びAr<sup>2</sup> は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、R<sup>1</sup> ないしR<sup>14</sup> は、各々独立して、水素原子、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、又は各々置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を示し、Xは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す)

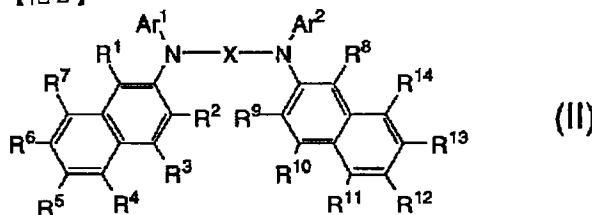
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が下記一般式



10

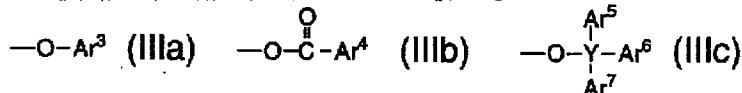
## 【化2】



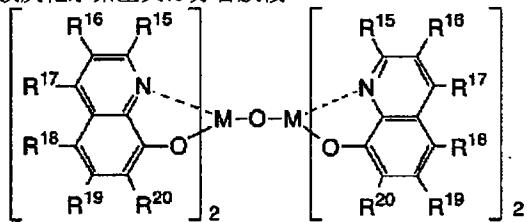
(式(I)又は(II)において、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、R<sup>1</sup>ないしR<sup>14</sup>は、各々独立して、水素原子、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、又は各々置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を示し、Xは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す)

【請求項2】 正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上大きく、正孔阻止層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより0.2eV以上大きいことを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 正孔輸送層が発光層とは異なる芳香族アミン化合物から選ばれることを特徴とする請求項1又は



(式中、YはS i、G e又はS nのいずれかの原子を表わし、Ar<sup>3</sup>ないしAr<sup>7</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複



(式中、R<sup>15</sup>ないしR<sup>20</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコ

(I)又は(II)で表わされる芳香族アミン化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

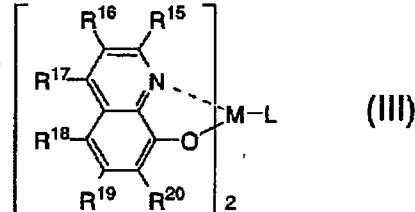
## 【化1】

(I)

2に記載の有機電界発光素子。

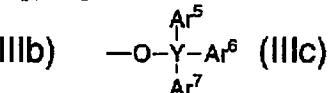
【請求項4】 正孔阻止層が、下記一般式(III)又は(IV)で表わされる金属錯体、下記構造式(V)を少なくとも一個含むトリアゾール誘導体又は下記一般式(VI)で表わされるスチリル化合物の少なくとも一種で構成されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

## 【化3】



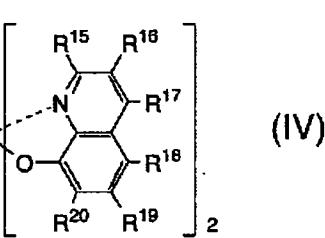
(式中、R<sup>15</sup>ないしR<sup>20</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示し、Lは下記一般式(IIIa)、(IIIb)又は(IIIc)のいずれかを表わす)

## 【化4】



素環基を表わす)

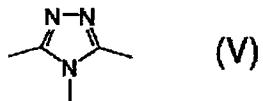
## 【化5】



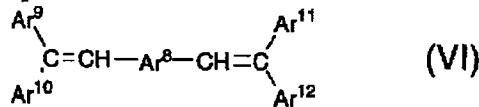
キシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい

もよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはAl原子又はGa原子を示す)

【化6】



【化7】



(式中、 $\text{Ar}^8$  は置換基を有していてもよい二価の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい二価の芳香族複素環基を表わし、 $\text{Ar}^9$  ないし  $\text{Ar}^{12}$  は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす)

【請求項5】 正孔阻止層と陰極との間に電子輸送層を設けたことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 正孔阻止層の膜厚が、0.5~30 nm の範囲にあることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電界発光素子に関する。詳しくは、特定の芳香族アミン化合物を含有する発光層を有する有機電界発光素子に関する。本発明の有機電界発光素子は、色純度のよい青色発光が達成でき、且つ安定性が向上しているので、フラットパネル・ディスプレイやマルチカラー表示素子或いは面発光体としての特徴を生かした光源等への応用が期待される。

【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドープしたもののが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000 Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い(~200 V)、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】 しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキ

シキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発 (App. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドープすること (J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)により、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われている。

【0004】 上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン) (Nature, 347巻, 539頁, 1990年)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン] (Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他)、ポリ(3-アルキルチオフェン) (Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。

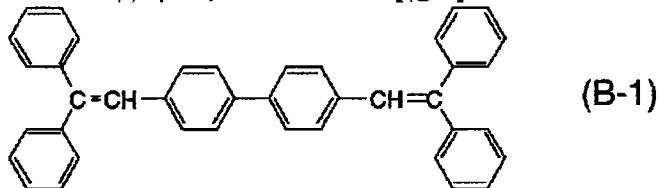
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の信頼性を十分に確保する必要がある。しかしながら、従来の有機電界発光素子では耐熱性が不十分であり、素子の環境温度やプロセス温度の上昇により電流-電圧特性が高電圧側にシフトしたり、素子駆動時の局所的なジュール発熱により寿命が低下したり、非発光部分(ダークスポット)の発生及び増加等の劣化が避けられなかった。特に、青色発光素子に関しては、8-ヒドロキシシキノリンのアルミニウム錯体を用いた緑色発光素子と比較して、素子の安定性が劣っているのが現状である。

【0006】 上記の素子劣化の主原因は、有機層の薄膜形状の劣化である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱等による有機非晶質薄膜の結晶化(又は凝集)等に起因すると考えられている。この耐熱性の低さは材料のガラス転移温度(以下  $T_g$  と略記する)の低さに由来すると考えられる。 $T_g$  は一般的に融点と直線相關がある。青色発光素子の発光層に用いられる化合物は、電子共役を抜けられないという制約から、分子量が低く融点及び  $T_g$  が低い材料が多い。また、化学的にも十分安定とは言えないのが現状である。

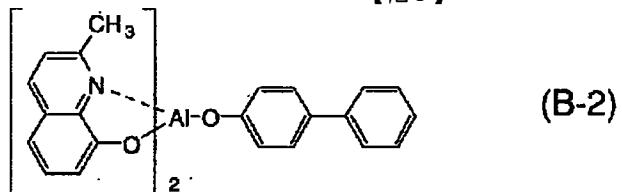
【0007】これまで、青色有機電界発光素子に用いられた化合物としては、アントラセン (Jpn. J. Appl. Phys., 27巻, L269頁, 1988年)、テトラフェニルブタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン (Appl. Phys. Lett., 5

6巻, 799頁, 1990年)、ジスチリルベンゼン誘導体(日本化学会誌, 1162頁, 1992年)、オキサジアゾール誘導体(Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年; 日本化学会誌, 1540頁, 1991年)、アゾメチン亜鉛錯体(Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L511頁, 1993年)、ベンズアゾール金属錯体(特開平8-81472号公報)、混合配位子アルミニウム錯体(特開平5-198377号公報; 特開平5-198378号公報; 特開平5-214332号公報; 特開平6-172751号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L917頁, 1993年)、ポリビニル



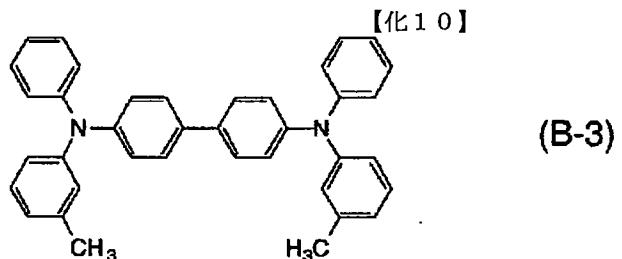
20

## 【0009】



## 【化9】

## 【0010】



## 【化10】

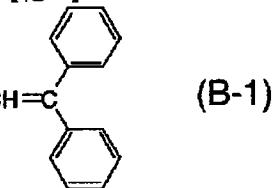
【0011】ジスチリルビフェニル誘導体(B-1)は、蛍光強度が強く素子用いた時にもエキサイプレッタクスを形成せず、青色発光が報告されているが(Appl. Phys. Lett., 67巻, 3853頁, 1995年)、薄膜状態でのイオン化ポテンシャルが5.9 eVと高く、正孔輸送層から正孔が注入しにくく、また、ELスペクトルでは480 nm付近に発光極大を有するブロードなピークを示し、青色の色純度がよくないという問題がある。この色純度はドーピングを行っても改善されていない。ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム錯体(B-2)も青色の色純度が不十分で、ペリレンをドープすることで色純度は改善されるものの、駆動時の安定性が実用レベルには達していない(特開平5-198377号公報)。芳香族ジアミンであるN, N'-ジフェニル

50

カルバゾール(Appl. Phys. Lett., 63巻, 2627頁, 1993年)、1, 2, 4-トリアゾール誘導体(Chem. Lett., 47頁, 1996年)、アミノピレン二量体(Jpn. J. Appl. Phys., 35巻, 4819頁, 1996年)、ジスチリルビフェニル誘導体(応用物理, 62巻, 1015頁, 1993年; Appl. Phys. Lett., 67巻, 3853頁, 1995年)、シロール誘導体(J. Am. Chem. Soc., 118巻, 11974頁, 1996年)等が報告されている。上記の青色発光材料のなかで、素子特性がよく検討されている代表的化合物を以下に示す。

## 【0008】

## 【化8】



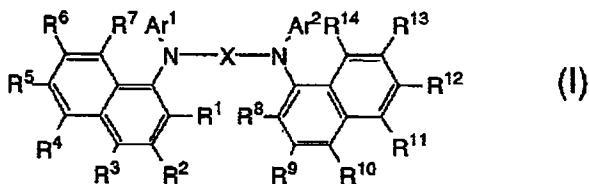
-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(通常TPDと呼ばれる)は、正孔阻止層としてのトリアゾール誘導体と組み合わせた時に464 nmに発光ピークを有するELスペクトルを示すが(Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L917頁, 1993年)、TPDのTgは63°Cと低いために結晶化等の熱的不安定性を有する。車載用表示素子の高温特性から、Tgの値として85°C以上が要求される。

【0012】この他に、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを発光層として用いることが報告されているが、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが発光層のイオン化ポテンシャルより低く、正孔阻止層を設けていないことで、青色発光は得られていない(電子情報通信学会技術研究報告, OME

97-69, 1997年; 月刊ディスプレイ, 7月号, 62頁, 1996年)。

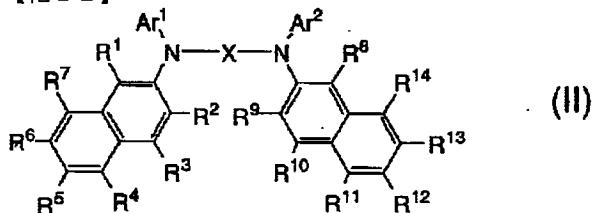
【0013】上述の理由から、青色有機電界発光素子は実用化に向けて、発光の色純度の問題と、更には素子の耐熱性及び駆動寿命に大きな問題を抱えているのが実状である。有機電界発光素子の青色純度が改善されず、耐熱性と駆動特性が不安定なことは、フルカラー化を目指すフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子として望ましくない特性である。本発明は、青色純度が高く、且つ耐熱性を有する有機電界発光素子を提供することを目的とする。

#### 【0014】



#### 【0016】

##### 【化12】



【0017】(式(I)又は(II)において、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、R<sup>1</sup>ないしR<sup>14</sup>は、各々独立して、水素原子、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、又は各々置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を示し、Xは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい二価の、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す)にある。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。

【0019】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。特にガラス板や、ポリエチレン、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる実状に鑑み銳意検討した結果、特定の芳香族アミン化合物を含有する発光層を用いることにより上記課題を解決し得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層、発光層及び正孔阻止層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、該発光層が下記一般式(I)又は(II)で表わされる芳香族アミン化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子、

#### 【0015】

##### 【化11】

10

20

30

40

50

意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎる  
と、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化  
することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂  
基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設け  
てガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つで  
ある。

【0020】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極  
2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものであ  
る。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、  
パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又は  
スズの酸化物等の金属酸化物、ヨウ化銅等のハロゲン化  
金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチ  
オフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高  
分子等により構成される。陽極2の形成は通常、スパッ  
タリング法、真空蒸着法等により行われることが多い。  
また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボ  
ンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子  
微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散  
し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成するこ  
ともできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合によ  
り直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性  
高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Ap  
p1. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成するこ  
とも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性に  
より異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透  
過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とす  
ることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~10  
00nm、好ましくは10~500nm程度である。不  
透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。ま  
た、更には上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層す  
ることも可能である。

【0021】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、且つ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的な要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、Tgとして85°C以上の値を有する材料が望ましい。

【0022】このような正孔輸送材料としては、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の第三級芳香族アミン単位を連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される二個以上の第三級アミンを含み二個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号明細書)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号明細書)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で第三級芳香族アミン単位を連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族第三級アミン単位を連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で第三級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4, 950, 950号明細書)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0023】上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料と

して、ポリビニルカルバゾールやポリシラン(A pp 1. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料が挙げられる。

【0024】上記の正孔輸送材料を塗布法或いは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を一種又は二種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤等の添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンドルコート法等の方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0025】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置された坩堝に入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$  Pa程度にまで排気した後、坩堝を加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、坩堝と向き合って置かれた基板1上の陽極2上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4を形成する場合、更に、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラーレン類(特開平5-331458号公報)等を $10^{-3}$  ~ 10重量%の濃度でドープして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。

【0026】正孔輸送層4の膜厚は、通常、10 ~ 30 nm、好ましくは30 ~ 100 nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために、図3に示す様に、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300°C以上、ガラス転移温度としては100°C以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでにポルフィリン誘導体

やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバスト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、p-（9-アントリル）-N、N-ジ-p-トリルアニリン（特開平3-111485号公報）、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン（特開平4-145192号公報）、ポリアニリン（App1.Phys.Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（特開平8-31573号公報）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（第43回応用物理学関係連合講演会, 27-a-SY-9, 1996年）が報告されている。

【0027】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる：

ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23

H-ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23

H-ポルフィンコバルト(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23

H-ポルフィン銅(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23

H-ポルフィン亜鉛(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23

H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21

H, 23H-ポルフィン

29H, 31H-フタロシアニン

銅(II)フタロシアニン

亜鉛(II)フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

銅フタロシアニン

銅(II)4, 4', 4", 4'''-テトラアザ-29

H, 31H-フタロシアニン

【0028】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0029】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽

極2から注入され正孔輸送層を通過して輸送された正孔と、陰極8から注入され正孔阻止層6を通過して輸送された電子を効率よく再結合させることにより青色発光する化合物より形成される。そのためには、正孔輸送性と電子輸送性の両方を兼ね備え、しかも正孔移動度及び電子移動度が大きく、更に安定性に優れトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。また、青色発光を可能にするために、薄膜状態での蛍光波長が400~500nmの範囲にあることが必要である。

【0030】本発明においては、上記の条件を満たす材料として蛍光性芳香族アミン化合物を用いる。従来も、芳香族アミン化合物を正孔輸送性の発光層として用いる試みはなされているが、正孔輸送層を陽極との間に設けなかったり(Jpn.J.App1.Phys., 32巻, L917頁, 1993年)、発光層のイオン化ポテンシャルが正孔輸送層のイオン化ポテンシャルより高かったり(Jpn.J.App1.Phys., 35巻, 4819頁, 1996年)したために、素子の発光効率も低く、また、安定性の低い青色発光素子しか得られていなかった。本発明においては、正孔輸送性の芳香族アミン化合物を発光層として有効に用いるために、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルより0.1eV以上小さいイオン化ポテンシャルを有する蛍光性芳香族アミンを用いることが好適であることを見出した。この素子構造により、素子通電時の発光層における正孔濃度を高めることと、発光層内の再結合により生成するエキシトンの陽極での消光を防止することが同時に達成される。

【0031】本発明の有機電界発光素子における発光層材料として、正孔輸送層とのイオン化ポテンシャルの関係を満たす限りにおいて芳香族アミン化合物に更なる制限はないが、発光層の結晶化防止、熱安定性を考慮すると高いガラス転移温度(Tg)を有することが望ましい。このことから、発光層が前記一般式(I)又は(II)で表わされる芳香族アミン化合物から選ばれることが更に好ましい。

【0032】前記一般式(I)及び(II)において、好ましくは、Xは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい二価の、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビナフチル、フルオレン環、フェナントレン環、ピレン環、アクリジン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ピピリジル環、ビフェニルを示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1~6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、

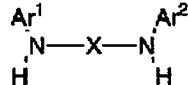
特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0033】 $\text{Ar}^1$ ないし $\text{Ar}^4$ は、好ましくは、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基としては、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。一般式(I)で表わされる化合物は、例えば、以下の経路で合成される。下記一般式(VII)で表わされるビアミン誘導体と下記一般式(VIII)で表わされるヨード体と、同様にウルマン反応させて目的的一般式(I)で表わされる芳香族アミン化合物を得る。一般式(II)で表わされる化合物も同様の経路で合成される。本発明においては、前記一般式(I)又は(II)に示す分子構造により、 $T_g$ を85℃以上とすることができ、この耐熱性の向上により容易には結晶化しない非晶質薄膜を与えることが可能であり、正孔輸送層や電子輸送層等との間における分子の相互拡散を85℃以上の高温下でも十分に抑制することができる。また、イオン化ポテンシャルも正孔輸送層のそれより0.1eV以上小さくすることができ、また、400～500nmの波長領域に蛍光極大を有する発光層が設計できる。

前記一般式(I)及び(II)で表わされる芳香族アミン化合物の好ましい具体例を表-1～表-4に示すが、これらに限定されるものではない。表中の置換基で特に記載のないものは水素原子を示す。

#### 【0034】

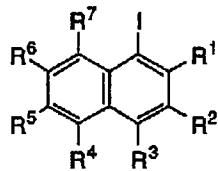
#### 【化13】



(VII)

#### 【0035】

#### 【化14】



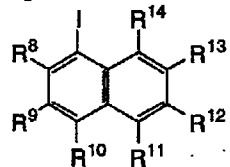
(VIII)

【0036】ヨード体をウルマン(Ullmann)反応(Organic Synthesis, 1巻, 544頁)にて反応させ、生成した下記一般式(IX)で表わされる置

10 【0038】換体をカラムクロマトグラフィーで分離した後、下記一般式(X)で表わされる

#### 【0039】

#### 【化16】



(X)

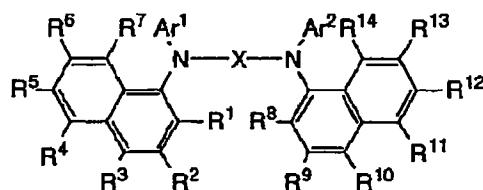
【0040】ヨード体と、同様にウルマン反応させて目的的一般式(I)で表わされる芳香族アミン化合物を得る。一般式(II)で表わされる化合物も同様の経路で合成される。本発明においては、前記一般式(I)又は(II)に示す分子構造により、 $T_g$ を85℃以上とすることができ、この耐熱性の向上により容易には結晶化しない非晶質薄膜を与えることが可能であり、正孔輸送層や電子輸送層等との間における分子の相互拡散を85℃以上の高温下でも十分に抑制することができる。また、イオン化ポテンシャルも正孔輸送層のそれより0.1eV以上小さくすることができ、また、400～500nmの波長領域に蛍光極大を有する発光層が設計できる。

前記一般式(I)及び(II)で表わされる芳香族アミン化合物の好ましい具体例を表-1～表-4に示すが、これらに限定されるものではない。表中の置換基で特に記載のないものは水素原子を示す。

#### 【0041】

#### 【表1】

表-1



番号	X	Ar¹	Ar²	R¹~R⁷	R⁸~R¹⁴
(I-1)	-	-	-	-	-
(I-2)	-	-	-	R¹=CH₃	R⁶=CH₃
(I-3)	-	-	-	-	-
(I-4)	-	-	-	R³=CH₃	R¹⁰=CH₃
(I-5)	-	-	-	-	-
(I-6)	-	-	-	-	-
(I-7)	-	-	-	-	-
(I-8)	-	-	-	R¹=CH₃	R⁸=CH₃
(I-9)	-	-	-	R²=CH₃	R⁹=CH₃
(I-10)	-	-	-	R⁴=CH₃	R¹⁰=CH₃
(I-11)	-	-	-	R¹=CH₃	R¹¹=CH₃
(I-12)	-	-	-	R⁵=CH₃	R¹²=CH₃
(I-13)	-	-	-	R³=CH₃	R¹⁰=CH₃
(I-14)	-	-	-	-	-
(I-15)	-	-	-	-	-
(I-16)	-	-	-	-	-
(I-17)	-	-	-	-	-
(I-18)	-	-	-	-	-

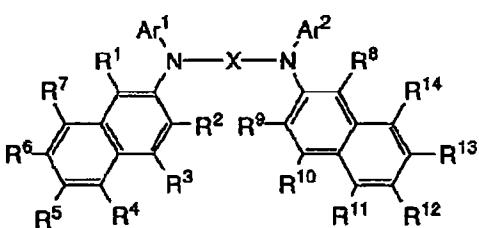
表-2

番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> ~R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup> ~R <sup>14</sup>
(I-19)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(I-20)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(I-21)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>8</sup> =CH <sub>3</sub>
(I-22)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(I-23)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>8</sup> =CH <sub>3</sub>
(I-24)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-
(I-25)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(I-26)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>8</sup> =CH <sub>3</sub>
(I-27)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>10</sup> =CH <sub>3</sub>
(I-28)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(I-29)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>10</sup> =CH <sub>3</sub>
(I-30)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-

【0043】

【表3】

表-3



番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> ~R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup> ~R <sup>14</sup>
(II-1)	-	-	-	-	-
(II-2)	-	-	-	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>8</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-3)	-	-	-	-	-
(II-4)	-	-	-	R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>10</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-5)	-	-	-	-	-
(II-6)	-	-	-	-	-
(II-7)	-	-	-	-	-
(II-8)	-	-	-	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>8</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-9)	-	-	-	R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>10</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-10)	-	-	-	R <sup>1</sup> =	R <sup>8</sup> =
(II-11)	-	-	-	R <sup>5</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>12</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-12)	-	-	-	R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>10</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-13)	-	-	-	-	-
(II-14)	-	-	-	-	-
(II-15)	-	-	-	-	-
(II-16)	-	-	-	-	-
(II-17)	-	-	-	-	-

【0044】

【表4】

表-4

番号	X	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> ~R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup> ~R <sup>14</sup>
(II-18)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(II-19)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(II-20)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>8</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-21)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(II-22)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>8</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-23)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-
(II-24)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(II-25)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>8</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-26)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>10</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-27)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-
(II-28)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub>	R <sup>10</sup> =CH <sub>3</sub>
(II-29)		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	-

【0045】これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。発光層5は、正孔輸送層4と同様にして塗布法或いは真空蒸着法により正孔輸送層4上に積層することにより形成される。但し、塗布法の場合には既に薄膜形成されている正孔輸送層を溶解させない溶媒を使用する必要がある。発光層5の膜厚は、通常、5~300 nm、好ましくは10~100 nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0046】青色の発光効率を向上させると同時に色純度を改善し、更に素子の駆動寿命を改善するためには、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドープすることは有効な方法である。青色の蛍光を有するドープ色素として、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）、クマリン誘導体、ナフタル

酸イミド誘導体（特開平4-320486号公報）、芳香族アミン誘導体（特開平8-199162号公報）等が挙げられる。これらのドープ色素が、ホスト材料に含有される割合は0.1~10重量%の範囲にあることが好ましい。勿論、緑色や赤色発光を得るために、緑色蛍光色素や赤色蛍光色素をドープすることも可能である。真空蒸着法で上記のドーピングを行う方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

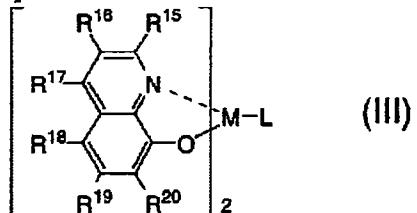
【0047】上記各ドーパントが発光層中にドープされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドープされるが、膜厚方向において濃度分布があつても差支えない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドープしたり、逆に、電子輸送層界面近傍にドープしてもよい。

【0048】発光層5の上には正孔阻止層6が設けられ

る。正孔阻止層6は、発光層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、及び、正孔を効率的に発光層内に閉じこめるために、発光層のイオン化ポテンシャルより0.2 eV以上大きいイオン化ポテンシャルの値を有する必要がある。正孔輸送層は電子輸送能力を持たない材料で構成されことから、正孔阻止層は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、以下の一般式(III)で表わされる混合配位子錯体。

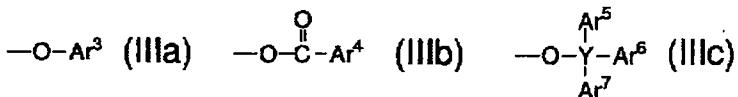
## 【0049】

## 【化17】



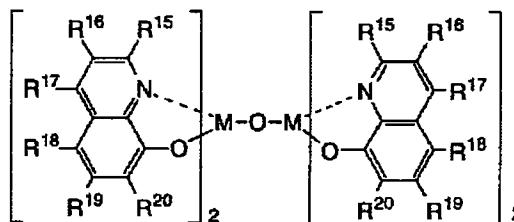
(III)

10



20

【0052】(式中、YはSi、Ge又はSnのいずれかの原子を表わし、Ar<sup>3</sup>ないしAr<sup>7</sup>は、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表わす)



(IV)

【0054】(式中、R<sup>15</sup>ないしR<sup>20</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、α-ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わし、MはA1原子又はGa原子を示す)

以下の構造式(IV)で示される1, 2, 4-トリアゾール環を少なくとも一個有する化合物、

## 【0055】

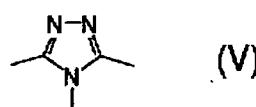
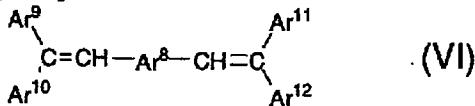
## 【化20】

40

【0056】以下の一般式(V)で示されるスチリル化合物が挙げられる。

## 【0057】

## 【化21】



【0058】(式中、Ar<sup>8</sup>は置換基を有していてもよい二価の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよ

50

い芳香族複素環基を表わし、Ar<sup>9</sup>ないしAr<sup>12</sup>は、各々独立して、各々置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす）

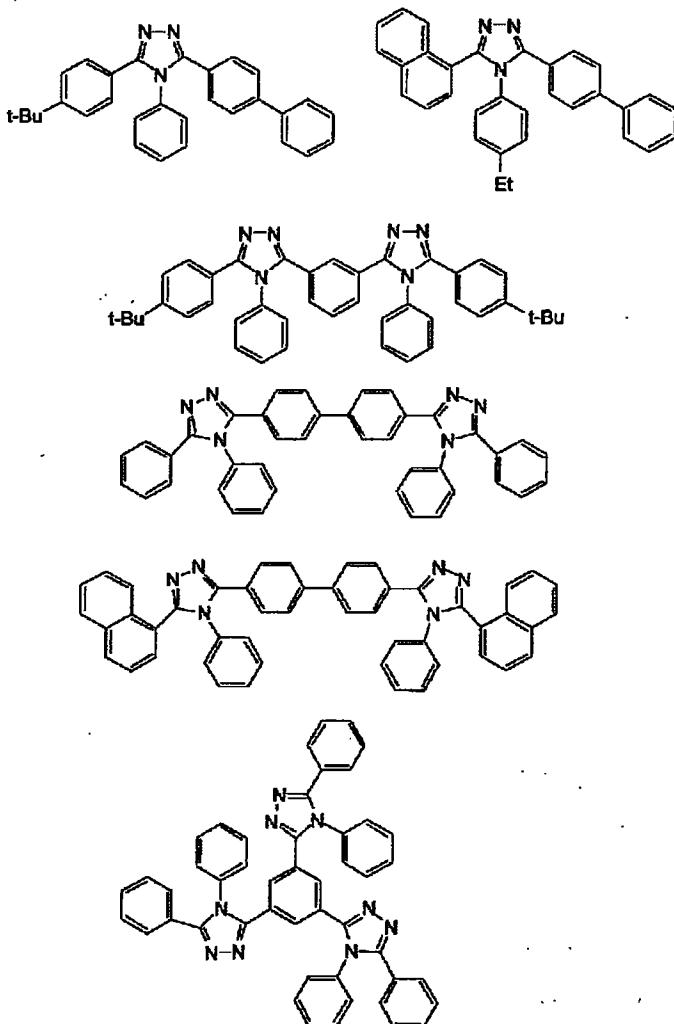
【0059】前記一般式（III）で示される混合配位子錯体の具体例として、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 3-ジメチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 6-ジメチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 4-ジメチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジメチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジメチル-tert-ブチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 6-ジフェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 4, 6-トリフェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 4, 6-トリメチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 3, 6-トリメチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（1-ナフトラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2-ナフトラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（トリフェニルグルマノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（トリス（4, 4-ビフェニル）シラノラト）アルミニウム、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジメチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジメチル-tert-ブチルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト）

ト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト）（2-ナフトラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）ガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）ガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）ガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）ガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（1-ナフトラト）ガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2-ナフトラト）ガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）ガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（トリス（4, 4-ビフェニル）シラノラト）ガリウム等が挙げられる。

【0060】特に好ましくは、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2-ナフトラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウムが挙げられる。前記一般式（IV）で表わされる二核金属錯体の具体例として、ビス（2-メチル-8-キノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソービス-（2-メチル-8-キノリラト）アルミニウム、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソービス-（2, 4-ジメチル-8-キノリラト）アルミニウム、ビス（4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソービス-（4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-4-メトキシキノリノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソービス-（2-メチル-4-メトキシキノリノラト）アルミニウム、ビス（5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソービス（5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソービス-（5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソービス-（2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト）アルミニウム等が挙げられる。特に好ましくは、ビス（2-メチル-8-キノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソービス-（2-メチル-8-キノリラト）アルミニウムが挙げられる。前記構造式（V）で表わされる1, 2, 4-トリアゾール環を少なくとも一個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0061】

【化22】



【0062】前記一般式(VI)で表わされるスチリル化合物の具体例としては、例えば従来の青色発光材料で例示したジスチリルビフェニル化合物(B-1)が挙げられる。正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3~100nm、好ましくは0.5~10nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0063】素子の発光効率を更に向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる。電子輸送層7は、電界を与えた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層は、発光層での再結合により生成するエキシトンが拡散して陰極8で消光されるのを防ぐ効果を有する。

【0064】電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、且つ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノ

リンの金属錯体(特開平6-322362号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報)、ジスチリルビフェニル誘導体(特開平3-231970号公報)、シロール誘導体(特開平9-87616号公報)、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体(Appl. Phys. Lett., 71巻, 3338頁, 1997年)、ベンズオキサゾール金属錯体(特開平6-336586号公報)、ベンゾチアゾール金属錯体(特開平9-279134号公報)、トリスベンズイミダゾリルベンゼン(米国特許第5,645,948号明細書)、キノキサリン化合物(特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン(Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年)、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層7の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0065】陰極8は、電子輸送層7に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効

率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム—銀合金、マグネシウム—インジウム合金、アルミニウム—リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。更に、陰極と発光層又は電子輸送層の界面にLiF、Li<sub>2</sub>O等のアルカリ金属化合物やアルカリ土類ハロゲン化物等の極薄膜(0.1~5nm)を挿入することは、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年; 特願平9-86662号)。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0066】尚、図1とは逆の構造、即ち、基板上に陰極8、電子輸送層7、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い二枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0067】本発明の有機電界発光素子によれば、色純度のよい青色発光が得られ、フルカラー或いはマルチカラーの青色のサブ画素として機能するばかりでなく、蛍光変換色素と組み合わせることによりフルカラー表示素子を作製することも可能である(特開平3-152897号公報)。

#### 【0068】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0069】【例示化合物(I-2)の製造例】N,N'-ジフェニルベンジンジン3.38g、2-メチル-1-ヨードナフタレン8.61g、炭酸カリウム2.10g、銅粉2.46g、18-クラウン-6-エーテル0.25gを25mlのニトロベンゼンに加え、窒素下、180°Cで20時間反応させた。反応終了後、メタノール100ml中に反応溶液を放出し、析出した濃茶色粗生成物をクロロホルムに溶解させ、溶媒を留去し、メタノールで洗浄した。その後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、0.43gの黄褐色粉末状の物を得た。収率は7%であった。この化合物の質量分析を行ったところ分子量が616でありFT-IR、<sup>1</sup>H-NMRにより、目的化合物(I-2)であることを確認した。融点を測定したところ217°Cで

50  
あつた。また、セイコー電子社製DSC-20により示差熱分析測定したところT<sub>g</sub>は93°Cと高い値を示した。

#### 【0070】参考例1

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/Oゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空中度が2×10<sup>-6</sup>Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【0071】例示化合物(I-2)をセラミック坩堝に入れ、坩堝の周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時の坩堝の温度は、200~260°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空中度は1.8×10<sup>-6</sup>Torr(約2.3×10<sup>-4</sup>Pa)で、蒸着速度0.3nm/秒で膜厚82nmの一様で透明な膜を得た。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.06eVの値を示した。この蒸着膜を水銀ランプ(波長350nm)で励起して測定した蛍光波長の極大は465nmで、青色の蛍光であった。

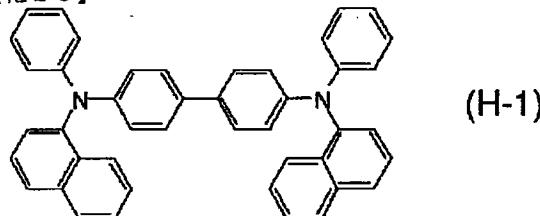
【0072】同様にして、例示化合物(II-5)についてイオン化ポテンシャル、蛍光極大波長、T<sub>g</sub>を測定したところ、各々、5.08eV、445nm、88°Cであった。

#### 参考例2

正孔輸送層の材料として、例示化合物(I-3)に代えて、以下に示す4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(H-1)

#### 【0073】

#### 【化23】



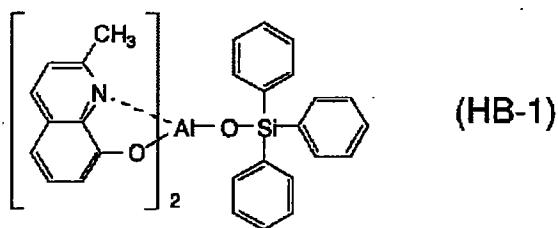
【0074】を蒸着源とした他は参考例1と同様にして蒸着膜を作製した。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを測定したところ、5.25eVの値を示した。

#### 参考例3

正孔阻止層の材料として、例示化合物(I-3)に代えて、下記に示すビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム錯体(HB-1)を蒸着源とした他は参考例1と同様にして蒸着膜を作製した。この

#### 【0075】

#### 【化24】



【0076】の薄膜試料のイオン化ポテンシャルは5.51 eVであった。

#### 実施例1

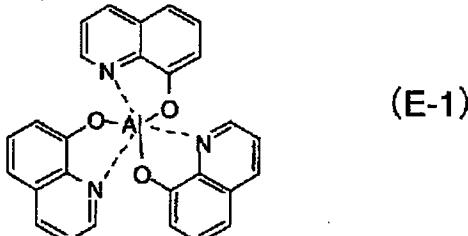
図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下的方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(I TO)透明導電膜を120 nm堆積したもの(ジオマテック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15 Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2 mm幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成したI TO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空中度が $2 \times 10^{-6}$  Torr(約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa)以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0077】正孔輸送層材料として、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(H-1)をセラミック坩堝に入れ、坩堝の周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時の坩堝の温度は、250~265°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空中度は $1.4 \times 10^{-6}$  Torr(約 $1.9 \times 10^{-4}$  Pa)で、蒸着速度0.3 nm/秒で膜厚60 nmの正孔輸送層4を得た。

【0078】次に、発光層5の材料として、例示化合物(I-2)を上記正孔輸送層4の上に同様にして蒸着を行なった。この時の坩堝の温度は220~260°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空中度は $1.0 \times 10^{-6}$  Torr(約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)で、蒸着速度0.1~0.2 nm/秒で、膜厚は30 nmであった。続いて、正孔阻止層6の材料として、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム錯体(HB-1)を上記発光層5の上に同様にして蒸着を行なった。この時の坩堝の温度は180~190°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空中度は $1.0 \times 10^{-6}$  Torr(約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)で、蒸着速度0.2 nm/秒で、膜厚は20 nmであった。更に、電子輸送層7の材料として以下に示すアルミニウムの8-ヒドリキシキノリン錯体(E-1)を上記正孔阻止層6の上に同様にして蒸着を行った。

【0079】

#### 【化25】



【0080】この時の坩堝の温度は310~320°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空中度は $7.7 \times 10^{-7}$  Torr(約 $1.0 \times 10^{-5}$  Pa)で、蒸着速度0.3 nm/秒で、膜厚は25 nmであった。上記の正孔輸送層4から電子輸送層7を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0081】ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2 mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のI TOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空中度が $2 \times 10^{-6}$  Torr(約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa)以下になるまで排気した。陰極8として、先ず、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)をモリブデンポートを用いて、蒸着速度0.01 nm/秒、真空中度 $2.0 \times 10^{-6}$  Torr(約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa)で、0.5 nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度0.6 nm/秒、真空中度 $1.0 \times 10^{-5}$  Torr(約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa)で膜厚40 nmのアルミニウム層を形成した。更に、その上に、陰極の導電性を高めるために銅を、同様にモリブデンポートを用いて加熱して、蒸着速度0.6 nm/秒、真空中度 $8.0 \times 10^{-6}$  Torr(約 $1.1 \times 10^{-3}$  Pa)で膜厚40 nmの銅層を形成して陰極8を完成させた。以上の三層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0082】以上の様にして、2 mm×2 mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-5に示す。表-5において、発光輝度は250 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度での値、発光効率は100 cd/m<sup>2</sup>での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は100 cd/m<sup>2</sup>での値を各々示す。ELスペクトルのピーク極大波長とCIE色度座標値(JIS Z 8701)を合わせて示す。発光色は青色であった。この素子は長期間保存後も、駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率や輝度の低下もなく、安定した素子の保存安定性が得られた。

【0083】

【表5】

表-5

	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @250mA/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100 cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/m <sup>2</sup>	発光極大波長 [nm]	CIE 色度座標	
						x	y
実施例 1	6420	1.34	3.8	9	490	0.220	0.359
実施例 2	3370	0.57	1.6	9	481	0.199	0.257
実施例 3	4130	0.82	2.6	10	450	0.171	0.234
比較例 3	1690	0.25	0.7	10	506	0.258	0.355
比較例 4	1660	0.28	0.7	9	474	0.187	0.262

## 【0084】実施例 2

発光層として例示化合物（II-5）を例示化合物（I-2）の代わりに用いた他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。素子の発光特性を表-5 に示す。

## 実施例 3

発光層として例示化合物（II-5）を用い、この発光層中に 1. 2 重量% の濃度で膜厚方向で均一にペリレンを二元蒸着法でドープした他は実施例 2 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-5 に示す。ペリレンのドープにより、色度座標は完全に青色領域に入った。

## 【0085】比較例 1

正孔阻止層を設けず、電子輸送層の膜厚を 45 nm とした他は実施例 2 と同様に素子を作製した。この素子の発光は 530 nm に極大を有する緑色であり、電子輸送層として用いたアルミニウムの 8-ヒドリキシキノリン錯体からの発光が観測された。

## 【0086】比較例 2

正孔輸送層を設けず、発光層の膜厚を 60 nm とした他は実施例 2 と同様にして素子を作製した。青色発光は得られたが、発光輝度は 300 cd/m<sup>2</sup> 程度と非常に低かった。

## 比較例 3

発光層として 45 nm の膜厚の前記化合物（B-2）を用い、電子輸送層として 30 nm の（E-1）を用いた他は実施例 3 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-5 に示す。輝度、発光効率共に低く、発光色も青味がかった緑色であった。

## 【0087】比較例 4

発光層中に 1. 0 重量% の濃度で膜厚方向で均一にペリレンを二元蒸着法でドープした他は比較例 2 と同様にし

て素子を作製した。この素子の発光特性を表-5 に示す。ペリレンのドープにより青色発光にはなったものの、輝度、発光効率は改善されなかった。

## 【0088】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、特定の芳香族アミンを含有する発光層を有するために、色純度の良好な青色発光が達成でき、また安定性の向上した素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えは OA コンピュータ用や壁掛けテレビ）やマルチカラー表示素子、或いは面発光体としての特徴を生かした光源（例えは、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用、屋外用表示素子としては、その技術的価値は大きいものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

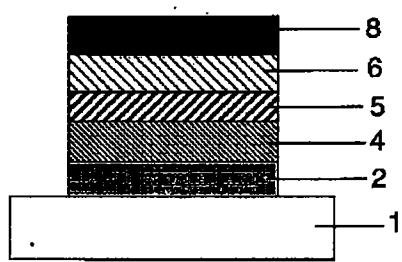
30 【図 2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図 3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

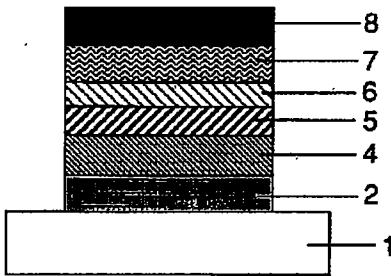
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

【図1】



【図2】



【図3】

